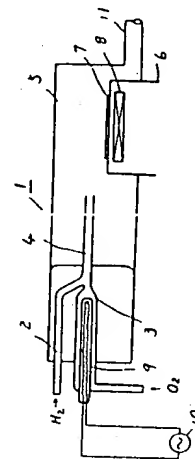


(54) CLEANING METHOD FOR SEMICONDUCTOR

(11) 63-283027 (A) (43) 18.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-116881 (22) 15.5.1987
 (71) TOSHIBA CORP (72) HIROSHI KINOSHITA(1)
 (51) Int. Cl. H01L21/304, B08B3/04

PURPOSE: To clean a semiconductor wafer in a state that an impurity is not contained without necessity of a large ultrapure water generating facility by utilizing water generated by the reaction of high purity hydrogen gas and oxygen gas for cleaning the wafer.

CONSTITUTION: High purity oxygen gas and hydrogen gas are made to flow from gas inlets to quartz tubes 2, 3, while hydrogen gas is burnt by the operation of an ignition heater 9 mounted at a part of the tube 3 to generate water. An ammeter or a voltmeter 10 is added to the heater to regulate the temperature, a semiconductor wafer 7 is cleaned by the generated water or steam, and excess water or steam is exhausted from an outlet 11. Since the cleaning is conducted with steam state water, it is dried naturally, but a heat source 8 is mounted in a supporting base 6 for the purpose of raising the efficiency of cleaning and drying.

**(54) TREATING AGENT FOR FINE WORKING SURFACE**

(11) 63-283028 (A) (43) 18.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-230439 (22) 29.9.1986
 (71) HASHIMOTO KASEI KOGYO K.K. (72) TADAHIRO OMI(2)
 (51) Int. Cl. H01L21/306, C09K13/08

PURPOSE: To improve wettability and to finely work by etching in accordance with an increase in an integration by containing at least one of specific four types of surfactants in buffered fluoric acid solution as a fine working surface treating agent.

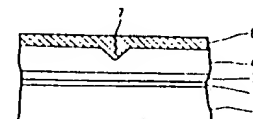
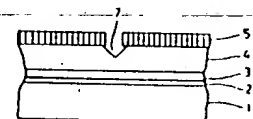
CONSTITUTION: At least one selected from a group consisting of surfactants made of fatty carboxylic acid, fatty carboxylic acid salt, fatty amine and fatty alcohol in a mixture of hydrogen fluoric acid, ammonium fluoride solution and wafer, i.e., buffered fluoric acid solution to form a fine working surface treating agent. The fatty carboxylic acid is of a compound represented by a general formula $C_nH_{2n+1}COOH$, the fatty carboxylic acid salt is represented by a general formula $C_nH_{2n+1}COONH_2R$, the fatty amine is represented by a general formula $C_mH_{2m+1}NH_2$, while the fatty alcohol is represented by a general formula $C_nH_{2n+1}OH$.

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(11) 63-283029 (A) (43) 18.11.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 62-118002 (22) 14.5.1987
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) SETSU YAMADA
 (51) Int. Cl. H01L21/306

PURPOSE: To decrease the length of a gate electrode of an FET for improving characteristics of the FET, by utilizing a recess having a cross sectional shape of inverse triangle so that a metallic film is formed in a pattern narrower than an aperture of photoresist initially deposited.

CONSTITUTION: A first resist film 5 is selectively deposited on a substrate 1 so as to mask the same and the substrate 1 is anisotropically etched to form a recess 7 having a cross sectional shape of inversed triangle. The first resist 5 is then removed. A second resist film 8 is deposited and then removed such that it is left only on the bottom of said recess. The substrate is then etched with the second resist 8 used as a mask, so that a projection 15 is formed. A third resist film 9 is deposited on the substrate and the resist 9 is etched until the projection 15 is exposed. The substrate 1 is then etched with the residual third resist 9 used as a mask. Finally, a metallic film 11 is deposited on the substrate 1.



⑫ 公開特許公報(A)

昭63-283028

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月18日

H 01 L 21/306
C 09 K 13/08E-7342-5F
2115-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 10 頁)

⑭ 発明の名称 微細加工表面処理剤

⑯ 特 願 昭61-230439

⑰ 出 願 昭61(1986)9月29日

⑱ 発 明 者 大 見 忠 弘 宮城県仙台市米ヶ袋2-1-17 302号
 ⑱ 発 明 者 三 木 正 博 大阪府大阪市阿倍野区帝塚山1丁目23番14-521
 ⑱ 発 明 者 菊 山 裕 久 奈良県奈良市西大寺赤田町2-6-8
 ⑰ 出 願 人 橋本化成工業株式会社 大阪府堺市海山町7丁目227番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 尾 関 弘

明 細 書

1. 発明の名称

微細加工表面処理剤

2. 特許請求の範囲

(1) フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液及び水からなる混合液に、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめて成る微細加工表面処理剤。

(2) 脂肪族カルボン酸が、一般式

$C_n H_{2n+1} COOH$ (n は5~11の整数を表わす。)で示される化合物である特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

(3) 脂肪族カルボン酸の塩が、一般式

$C_n H_{2n+1} COONH_2 R$ (n は5~11の整数を表わす。 R は水素原子または炭素数5~10のアルキル基を表わす。)で示される場合である特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

(4) 脂肪族アミンが、一般式 $C_m H_{2m+1} NH_2$

(m は7~14の整数を表わす。)で示される化合物である特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

(5) 脂肪族アルコールが、一般式 $C_n H_{2n+1} OH$ (n は6~12の整数を表わす。)で示される化合物である特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

(6) フッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液および水とから成る上記混合物が、フッ化水素(HF)を0.1~10重量%およびフッ化アンモニウム(NH_4F)を15~40重量%を含有するものである特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

(7) 界面活性剤の合計添加量が全組成物に対し10~10,000ppmである特許請求の範囲第1項に記載の処理剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は微細加工表面処理剤に関し、更に詳しくは半導体素子製造時にエッチング面を微細加工するため湿式でエッチングする目的に使用される

微細加工表面処理剤に関する。

(従来技術及びその問題点)

従来半導体素子を製造する際には、通常シリコン上の酸化膜が湿式でエッチングされる。このエッチング用エッチング剤として、フッ化水素酸とフッ化アンモニウム溶液を混合した溶液いわゆるバッファードフッ酸溶液が使用されている。このバッファードフッ酸溶液中のフッ化アンモニウムはエッチング速度を調節すると共にフッ化水素酸濃度に変化してもエッチング速度を安定化させる作用を有している。

しかし最近の技術の急速な進歩につれて、この種半導体素子に関する分野に於ても益々高度化が図られ、たとえば半導体素子の集積度が進むに従って、素子の線巾が段々細くなってきており、具体的には、例えばメモリを例にとると、250KDRAMでは $1.5 \sim 2 \mu m$ 、1MDRAM $1 \sim 1.3 \mu m$ という線巾になってきている。さらに4MDRAMでは $0.7 \sim 0.8 \mu m$ と益々細い線巾が用いられるようになる。

一方バッファードフッ酸溶液は、通常50%フ

3

化合物はフィルターでろ過すればその表面張力が高くなったり、または長期保存するとその表面張力が高くなる欠点を有している。その上これらの発明では表面張力が低下することは示しているが、微細加工表面に対する濡れ性については確認していない。またこれらの化合物はシリコン基板に強く吸着され、基板上に残存する危険性を有している。基板上にフッ素化合物が残存すると半導体素子の性質に悪影響を与えたり、基板には水性を与えて半導体素子製造に悪影響を及ぼす危険がある。またフッ素系界面活性剤は高価であり、工業的に利用し難い。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は従来の上記微細加工表面処理剤の難点を解決するために従来から研究を続けて来たが、この研究に於て炭化水素系の界面活性剤を添加するという技術手段により、上記難点が解決出来るかも知れないとの新しい着想に到達し、更にこの着想に基づき研究を続けて来た。即ち本発明者は炭化水素系の界面活性剤の内どのような界面活

性剤が溶解性が良く、また界面活性剤の分離現象を生じずに長期間その性能を保持し、しかもろ過後も表面張力が高くないかについて多数の実験的研究を行った結果、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アルコールという特定の界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種をバッファードフッ酸溶液に添加すると微細加工表面処理剤の表面張力が低下すると共にエッチング面(シリコン、シリコン酸化膜およびレジスト等の微細加工表面を意味する)との接触角が小さくなるのでレジスト上への湿潤性が増し、しかも界面活性剤の分離現象を生じないことを見出すと共に、これらの添加剤は微細加工表面処理剤をろ過してもその表面張力が高くないことを見出した。また界面活性剤を含有せしめたバッファードフッ酸溶液中の微粒子も減少させることを見出してこの発明を完成したのである。

さらに半導体の高集積化が進むにつれてエッチング剤中の微粒子のより少ないものが要求されてきている。

このような現状に鑑み、特開昭60-39176号および特開昭60-249332号により、新しいエッチング剤が開発されている。これらのものは含フッ素カルボン酸または含フッ素スルホン酸および/またはそれらの塩を添加したものであるが、これらの

4

性剤が溶解性が良く、また界面活性剤の分離現象を生じずに長期間その性能を保持し、しかもろ過後も表面張力が高くないかについて多数の実験的研究を行った結果、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アルコールという特定の界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種をバッファードフッ酸溶液に添加すると微細加工表面処理剤の表面張力が低下すると共にエッチング面(シリコン、シリコン酸化膜およびレジスト等の微細加工表面を意味する)との接触角が小さくなるのでレジスト上への湿潤性が増し、しかも界面活性剤の分離現象を生じないことを見出すと共に、これらの添加剤は微細加工表面処理剤をろ過してもその表面張力が高くないことを見出した。また界面活性剤を含有せしめたバッファードフッ酸溶液中の微粒子も減少させることを見出してこの発明を完成したのである。

すなわち本発明はフッ化水素酸、フッ化アンモニウム溶液および水からなる混合物、すなわちバ

5

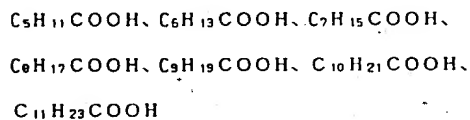
6

バッファードフッ酸溶液、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸の塩、脂肪族アミンおよび脂肪族アルコールからなる界面活性剤の群から選ばれた少なくとも1種を含有せしめた微細加工表面処理剤に係わるものである。

(発明の構成並びに作用)

本発明の微細加工表面処理剤は、基本的には上記バッファードフッ酸溶液に上記特定の4種類の界面活性剤の少なくとも1種を含有せしめて成るものである。

本発明で使用される界面活性剤の1種たる脂肪族カルボン酸は、一般式 $C_n H_{2n+1} COOH$ (n は5~11の整数を表わす。) で示される化合物である。この際炭素数が上記範囲をはずれると表面張力が高くなる傾向がある。これ等カルボン酸の具体例を例示すれば、次の通りである。



また脂肪族カルボン酸塩は、一般式

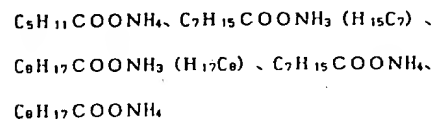
7

系で使用され、その形態としても固体のまま、あるいは液状で良い。その添加量は全組成物に対し、10~10000ppm 好ましくは50~1000ppm 程度である。界面活性剤の添加量が10ppm より少なければ添加の効果はほとんど認められず、一方10000ppm より多く添加してもそれにみあう効果が得られない。これ等界面活性剤を添加すべきバッファードフッ酸溶液を調製する手段自体は何等限定されない。その代表的な方法はフッ化水素酸にアンモニアガスを吹き込む方法やフッ化水素酸にフッ化アンモニウム溶液を添加する方法等を例示出来る。バッファードフッ酸中のHF濃度は0.1~10重量%、 NH_4F 濃度は15~40重量%であり、例えば50重量%フッ化水素酸1部に、40重量%フッ化アンモニウム溶液9部を混合すると、HF 5.0重量%と NH_4F 36.0重量%含有するバッファードフッ酸溶液が得られる。

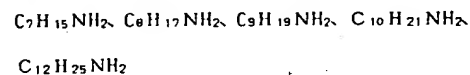
本発明の微細加工表面処理剤は、上記特定の界面活性剤の少なくとも1種が含有されているもの

9

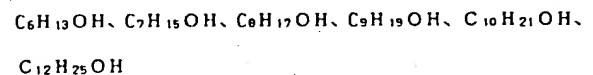
$C_n H_{2n+1} C \quad NH_2 \quad R$ (n は5~11の整数を表わす。またRは水素原子または炭素数5~12のアルキル基を表わす) で示される塩である。この際炭素数が上記範囲をはずれると表面張力が高くなる。例示すれば次の通りである。



脂肪族アミンは一般式 $C_m H_{2m+1} NH_2$ (m は7~12の整数を表わす。) で示される化合物である。この際炭素数が上記範囲をはずれると表面張力が高くなる。例示すれば次の通りである。



脂肪族アルコールは一般式 $C_n H_{2n+1} OH$ (n は6~12の整数を表わす。) で示される化合物である。例示すれば次の通りである。



これ等界面活性剤は1種または2種以上の混合

8

で、この界面活性剤の作用により、微細加工表面処理剤は表面張力が低下すると共にエッチング面にたいする接触角が小さくなる。そのため濡れ性が著しく向上し、微細な空隙にも充分に侵入して極めて優れたエッチング作用を発揮する。尚接触角が小さいということは極めて重要なことで、一般には表面張力が低下すれば濡れ性が良くなると考えられているが、濡れ性には表面張力と接触角の両方の性質が関与する。(表面張力とは気-液界面の相互作用であり、接触角とは固-液界面相互作用である)。フッ素系界面活性剤を用いた場合は表面張力は低下させるがエッチング面での接触角が大きい、すなわち濡れ難くなる。本発明はこの点に関しても詳細な研究を行い、真に濡れ性を向上させる界面活性剤を見出したのである。界面活性剤を混合系で用いることにより、相溶性、発泡性や濡れ性を、単味の場合より、より多様に変化させて種々の微細加工条件に対応することが出来る。特に注目すべき点は上記特定の界面活性剤を含有せしめたことにより、微細加工表面処理剤

ろ過しても、界面活性剤が分離されず、表面張力が変化せず、惹いてはそのエッチング活性が低下しないことである。このような優れた作用が何故上記特定の界面活性剤にのみ発生するのか、その詳細な理由は明確には明らかとなっていないが、後記実施例で示す通り上記特定の界面活性剤は確実にこの優れた作用を発揮するものであり、事実本発明の微細加工表面処理剤はフッ素樹脂製の0.1 μm のフィルターでろ過しても、その性能が変わらないことが認められた。更に驚くべき事実としてバッファードフッ酸溶液に界面活性剤を添加後、ろ過することによって微粒子が少なくなることを見出したのであるが、現時点では、その詳細な理由は明らかになっていない。

上記には、レジストをマスクとして SiO_2 膜のエッチング加工をおこなうことを中心として記したが、本発明は当然のことながら、この様な応用に限定されるものではない。即ち、レジストパターンを一切用いないでウェハ全面をエッチングする場合にも同様に適用できることはいうまでも

1 1

また、P-S-GにコンタクトホールをR.I.Eにて開口後、リフローを行い、この工程でコンタクト部シリコン表面に形成された酸化膜を除去する際にもバッファードフッ酸溶液による全面エッチングを行うが、この際小さなコンタクト孔への液のまわりこみが悪いと酸化膜が完全に除去されないで残る場合がある。この場合には残った部分でA1配線とのコンタクトがとれず製品の歩留りを著しく下げる結果となる。この問題も本発明を適用することによって解決することが可能になった。

以上述べたように本発明の微細加工表面処理剤はレジストパターンを用いて加工する場合に限らず、全面エッチングを行う工程に於ても特に微細パターンを有する超LSIに対し絶大な効果を発揮することが明らかとなった。

(発明の効果)

本発明の微細加工表面処理剤は、濡れ性が向上し、集積度の増大に対応して、より微細なエッチング加工を行うためには不可欠のものである。長期間保存してもその性能は全く変化せず、ろ過し

ない。

例えばシリコン窒化膜をマスクとして選択酸化をおこない、素子分離用の厚い(1 μm 程度)酸化膜(フィールド酸化膜)を形成する。LOCOS工程では、フィールド酸化膜形成後シリコン窒化膜をプラズマエッチングによって除去した後、バッファードフッ酸溶液を用いて窒化膜化の下地 SiO_2 膜をエッチング除去して素子形成領域のシリコン表面を露出させる。従来のバッファードフッ酸溶液では、微細な素子領域への液のまわり込みが悪く、完全に除去されなくて不良の生じる場合があった。しかし本発明の微細加工表面処理剤を用いることによりこれらの問題を解決することができる。

また、ゲートポリシリコンをR.I.Eで加工した後、バッファードフッ酸溶液にて全面をエッチングし、リース・ドレイン領域上のゲート酸化膜を除去する工程においても本発明を適用することでエッチングむらにより生じる不良を一切なくすることができた。

1 2

てもその性能が変わらないという特性を有しているので、微細加工の高度の均質性が確保できる。特にこの処理剤中の微粒子が少なく、さらにエッチング面への濡れ性がよいので、エッチング面をエッチングした場合エッチング面上への微粒子の付着を少なくできるという効果がある。

尚本発明の特徴をより明瞭となす見地より、本発明以外の各種表面活性剤のろ過性と長期保存性を測定した結果を第1表に示す。

第1表の

(dyne/cm)

| 種類 | 界面活性剤 | 添加直後 | | 30日経過後 | |
|------|-----------------------------------|------|-----|--------|-----|
| | | ろ過前 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| フッ素系 | $C_7F_{15}COONH_4$ | ○ | × | | |
| | パーフルオロアルキルスルホン酸 アンモニウムA | ○ | ○ | △ | × |
| | パーフルオロアルキルスルホン酸 アンモニウムB | ○ | ○ | × | |
| | パーフルオロアルキルベタイン | ○ | ○ | △ | × |
| | $RfCH_2CH_2O(CH_2CH_2O)_xH$ | × | | | |
| | $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_4O)_nH$ R | ○ | × | | |
| | パーフルオロアルキルトリメチル アンモニウム塩 | △ | × | | |
| | パーフルオロアルキルカルボン酸 | ○ | × | | |
| | $C_8F_{17}COOH$ | ○ | × | | |
| | パーフルオロアルキルポリオキシ エチレンエタノール | △ | × | | |
| | フッ素化アルキルエステル | △ | × | | |
| | パーフルオロアルキルEO付加物A | △ | × | | |
| | パーフルオロアルキルEO付加物B | △ | × | | |
| | パーフルオロアルキルカルボン酸 アンモニウムA | ○ | × | | |
| | パーフルオロアルキルカルボン酸 アンモニウムB | ○ | × | | |
| | パーフルオロアルキルカルボン酸 アンモニウムC | ○ | × | | |

15

第1表の(2)

(dyne/cm)

| 種類 | 界面活性剤 | 添加直後 | | 30日経過後 | |
|------|--|------|-----|--------|-----|
| | | ろ過前 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| フッ素系 | $C_8F_{17}NC_3H_7$ CH_2COONH_4 | ○ | × | | |
| | $RfCH_2CH_2SCH_2CH_2N(CH_3)_3$ CH_3SO_4 | ○ | × | | |
| | $RfN^+H_4I^-$ | ○ | × | | |
| | $RfCH_2CH_2SCH_2CH_2CO_2NH_4$ | ○ | × | | |

16

第1表の(3)

(dyne/cm)

| 種類 | 界面活性剤 | 添加直後 | | 30日経過後 | |
|-------|---|------|-----|--------|-----|
| | | ろ過前 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| 炭化水素系 | ドデシルベンゼンスルホン酸 アンモニウム | ○ | × | | |
| | ソフトアルキルベンゼンスルホン 酸アンモニウム | ○ | × | | |
| | アルキルジフェニルエーテル ジスルホン酸塩 | ○ | ○ | ○ | × |
| | ジアルキルスルホコハク酸 アンモニウム | ○ | △ | ○ | × |
| | ポリエチレングリコール モノステアレート | △ | × | | |
| | ポリカルボン酸アンモニウム | × | | | |
| | ポリオキシエチレンオレイン酸 エステル | ○ | ○ | ○ | × |
| | ポリオキシエチレンノニル フェニルエーテル | △ | × | | |
| | オクタデシルアミン酢酸塩 | ○ | × | | |
| | ステアリンアミンアセテート | ○ | △ | △ | × |
| | ジメチルアルキル(ヤシ) ベタイン | ○ | ○ | △ | × |
| | ポリオキシエチレンアルキル フェニルエーテルサルフェート アンモニウム | ○ | ○ | ○ | × |
| | ラウリル硫酸トリエタノール アミン | ○ | ○ | ○ | × |
| | $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$ | ○ | × | | |
| | $C_{17}H_{35}COOH$ | × | | | |

17

第1表の(4)

(dyne/cm)

| 種類 | 界面活性剤 | 添加直後 | | 30日経過後 | |
|-------|---|------|-----|--------|-----|
| | | ろ過前 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| 炭化水素系 | $C_{13}H_{27}COOH$ | × | | | |
| | C_8H_9COOH | × | | | |
| | ポリオキシエチレンアルキル フェニルエーテル | △ | × | | |
| | ポリオキシエチレンラノリン アルコールエーテル | ○ | × | | |
| | ココナットアミンアセテート | ○ | △ | △ | × |
| | ドデシルトリメチルアンモニウム クロライド | ○ | × | | |
| | $C_{11}H_{23}CO(CH_2CH_2)_nH$ | △ | | | |
| | ポリオキシエチレン 高級アルコール | ○ | ○ | △ | × |
| | モノグリセリンエステル | △ | × | | |
| | ポリオキシエチレンアルキル エーテル | ○ | ○ | ○ | × |
| | ポリオキシエチレンラノリン酸 エステル | △ | × | | |
| | ラノリンアルコール | ○ | × | | |
| | $C_5H_{11}NH_2$ | × | | | |
| | $C_6H_{13}NH_2$ | × | | | |
| | トリn-オクチルアミン ポリオキシエチレンラノリン 脂肪酸エステル | △ | × | | |

注) ○: 表面張力 30 dyne/cm 以下
△: 表面張力 30~40 dyne/cm (使用可能)
×: 表面張力 40 dyne/cm 以上

18

(実施例)

本発明者らは本発明の処理剤に関し、多数の実験を行い、本発明の優秀性を確認したのであるが、その実施例のことごとくについて示すことは煩雑にすぎるので、多数の実験例の中から数例を抽出して以下に実施例として示す。従って本発明の方法は単に以下に示す実施例のみに限定して解釈されるべきではなく、任意にその実施態様を変更し得ることは当然である。尚%とは重量%を示す。

表面張力の測定方法は垂直板法で行った。

接触角は液滴法で測定した。

粒子はレーザー光散乱方式および走査型電子顕微鏡で測定した。

実施例 1 ~ 11

H F 6 % と NH_4F 3.0 % を含有するバッファードフッ酸溶液に、第2表に示す各種界面活性剤を添加して微細加工表面処理剤を調製した。該処理剤を室温下に静置、保存し、所定時間後サンプリングを行い表面張力を測定した。

19

第2表の(2)

(dyne/cm)

| 実施例 | 界面活性剤 | 添加量 (ppm) | 添加直後 | | 30日後 | |
|-----|---|-----------|------|------|------|------|
| | | | 直後 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| 5 | $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ | 200 | 23.2 | 23.6 | 25.5 | 25.6 |
| 6 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ | 200 | 27.6 | 27.8 | 28.4 | 29.9 |
| 7 | $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ | 200 | 23.2 | 23.8 | 24.5 | 24.7 |
| 8 | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COONH}_4$ | 200 | 27.4 | 27.6 | 28.5 | 29.2 |
| 9 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COONH}_4$ | 200 | 24.8 | 25.7 | 25.1 | 25.8 |
| 10 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$ | 200 | 23.5 | 28.5 | 24.1 | 29.1 |
| 11 | $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ | 200 | 28.3 | 29.5 | 29.0 | 29.9 |

21

表面処理剤の表面張力 (dyne/cm)

| 実施例 | 界面活性剤 | 添加量 (ppm) | 添加直後 | | 30日後 | |
|-----|---|-----------|------|------|------|------|
| | | | 直後 | ろ過後 | ろ過前 | ろ過後 |
| 1 | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ | 50 | 28.1 | 29.8 | 28.5 | 29.6 |
| | | 100 | 28.1 | 29.7 | 28.2 | 29.8 |
| | | 200 | 28.1 | 29.5 | 28.0 | 29.8 |
| | | 1000 | 28.3 | 28.5 | 28.4 | 29.1 |
| 2 | $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH} + \text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | 50 | 27.0 | 26.7 | 27.6 | 29.0 |
| | | 100 | 27.6 | 27.5 | 23.5 | 24.4 |
| | | 200 | 22.5 | 23.1 | 22.7 | 23.5 |
| | | 1000 | 22.2 | 21.5 | 21.3 | 21.5 |
| 3 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | 50 | 29.1 | 29.5 | 29.4 | 29.1 |
| | | 100 | 25.2 | 25.6 | 25.2 | 25.3 |
| | | 200 | 22.4 | 22.8 | 22.2 | 22.5 |
| | | 1000 | 21.9 | 22.0 | 21.5 | 21.2 |
| 4 | $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ | 200 | 27.7 | 27.8 | 27.5 | 28.3 |

20

実施例 12

H F 5.0 % と NH_4F 3.6.0 % を含有するバッファードフッ酸溶液をフッ素樹脂製の $0.1 \mu\text{m}$ フィルターでろ過した時の微粒子数は、ろ過前は $50 \sim 100$ 個/ m^2 からろ過後 $20 \sim 30$ 個/ m^2 になる。このバッファードフッ酸溶液にオクチルアミンまたはオクチルアミンとカプリル酸の混合系を 200 ppm 添加した場合は表面張力が 22.4 dyne/cm に下がると共に、ろ過後著しく微粒子数が減少することが認められた。しかしながらこの溶液にポリオキシエチレンアルキルエーテルを 200 ppm 添加した場合表面張力は 28.5 dyne/cm に低下するがろ過後の微粒子数が減少しなかった。

第3表 ろ過前後の微粒子数の比較 (個/ m^2)

| 界面活性剤 | ろ過前 | ろ過後 |
|---|---------------|--------------|
| 無添加 | $50 \sim 100$ | $20 \sim 30$ |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | $50 \sim 100$ | 1以下 |
| $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2 + \text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$ | $50 \sim 100$ | 1以下 |
| ポリオキシエチレンアルキルエーテル | $50 \sim 100$ | $30 \sim 50$ |

22

実施例 13

シリコン基板およびシリコン基板上に酸化膜をつけたものの2種をHF6%とNH₄F3.0%を含有するバッファードフッ酸溶液に浸漬した時、エッチング面に付着する粒子数を界面活性剤を添加してある場合と無い場合に測定した結果を第4表に示した。この時使用したバッファードフッ酸溶液中の粒子数は53個/mlであった。

第4表 エッチング面上の付着粒子数
(個/観察視野)

| | 無添加 | 界面活性剤 (200ppm) |
|------|-----|----------------|
| 酸化膜 | 244 | 26 |
| シリコン | 266 | 34 |

界面活性剤: C₇H₁₅COOH + C₈H₁₇NH₂

実施例 14

HF5%とNH₄F3.6.0%を含有するバッファードフッ酸溶液に下記界面活性剤を1000ppm添加したときのエッチング面上での接触角を測定した結果を第5表に示した。

第5表 エッチング面上での接触角

| 界面活性剤 | 表面張力 (dyne/cm) | シリコン(Si) (度) | 酸化膜 (度) | レジスト (度) |
|---|-------------------|-----------------|------------|-------------|
| ブランク | 86.0 | 82 | 20 | 69 |
| C ₈ H ₁₇ NH ₂ | 22.9 | 10以下 | 10以下 | 10以下 |
| C ₈ H ₁₇ NH ₂ + C ₇ H ₁₅ COOH | 25.2 | 10以下 | 10以下 | 10以下 |
| C ₇ F ₁₅ COONH ₄ | 18.5 | 88 | 15 | 64 |
| パーフルオロアルキル スルホン酸塩 | 22.1 | 84 | 15 | 64 |

レジスト: OMR83処理

(以上)

特許出願人 橋本化成工業株式会社

代理人 弁理士 尾関 弘

23

手続補正書 (自発)

昭和62年3月18日

特許庁長官 黒田 明雄 殿



1. 事件の表示

昭和61年特許願第230439号

2. 発明の名称

微細加工表面処理剤

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 堺市海山町7丁227番地

氏名 橋本化成工業株式会社

代表者 橋本 道之助

4. 代理人

〒530 大阪市北区南森町1の1の25 八千代ビル南館

☎06(314)0248番

(8641) 弁理士 尾関 弘

5. 補正命令の日付

自発

6. 補正の対象

明細書中発明の詳細な説明の項

7. 添付書類

別紙添付の通り

方 式 審 査



24

補 正 の 内 容

1. 明細書中第10頁第4～5行「侵入して、…発揮する。」とあるを下記の通り訂正する。
「侵入し、エッチング面内の均一エッチング性に極めて優れた効果を発揮する。」
2. 明細書第12頁下から第4行「リリース」とあるを「ソース」と訂正する。
3. 明細書第13頁下から第2行「を行うため…ものである。」とあるを「とより均一性エッチングを可能とするものである。」と訂正する。
4. 明細書第15頁、第16頁、第17頁及び第18頁の第1表の(1)～(4)の夫々の第1行「(dyne/cm)」とあるを夫々削除する。

(以上)

手続補正書(自発)

昭和62年12月12日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第230439号

2. 発明の名称

微細加工表面処理剤

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 堺市梅山町7丁227番地

氏名 橋本化成工業株式会社

代表者 橋本 道之助

4. 代理人

〒530 大阪市北区南森町1の1の25 八千代ビル南館

☎06(314)0248番

(8641)

弁理士

尾関 弘

5. 補正命令の日付(発送日)

自 発

6. 補正の対象

明細書中「発明の詳細な説明」及び「図面の簡単な説明」
の項、及び図面

7. 補正の内容

別紙添付の通り



に示す如くシリコンの表面は均一でエッチングされていないが、無添加の場合は第2図から明らかなように表面に段差ができるほど不均一にエッチングされている。このように本発明の処理剤はシリコン面をエッチングし難いものであって、上記の選択エッチング性がすぐれていることと一致する。但し第1図及び第2図はいずれもシリコンの表面の電子顕微鏡写真(倍率50倍)を示し、第1図は界面活性剤を含有している場合を、第2図はこれを含有していない場合を示す。」

2. 明細書第23頁第5表から第1行「レジスト: OMR83処理」とあるを下記の通り訂正する。

「レジスト: OMR83処理

実施例15

3cm四方のシリコンの上に、10.000Åの厚さのSiO₂層を形成し、その片側半分にレジストを付け、HF6重量%とNH₄F30重量%を含有するパフアード

- 2 -

補正の内容

1. 明細書第13頁第10行「…可能になった。」とあるを下記の通り訂正する。
「…可能になった。」

また、本発明の微細加工表面処理剤は無添加のものに比べてSiO₂に対するエッチング速度が大きくなり、Si面に対するエッチング速度が小さくなって、酸化物への選択エッチング性が向上する。これに対しフッ素系界面活性剤の場合は無添加のものに比べてSiO₂に対するエッチング速度が小さく、またSi面に対するエッチング速度も小さいので、酸化物の選択エッチング性は本発明の処理剤に比べて悪い欠点を有している。たとえば実際に6重量% HFと30重量% NH₄Fを含有するパフアードフッ酸に、シリコンを長時間浸漬させた場合、本発明の界面活性剤を含有しているものと無添加のものによりシリコンの表面の状態が著しく異なって来る。前者の場合(本発明)は第1図

- 1 -

フッ酸に所定時間浸漬し、エッチング速度を表面段差計で測定した。シリコンへのエッチング速度の場合は3cm四方のシリコン面の片側半分にワックスを塗布して同じようにしてエッチング速度を測定した。その結果を第6~8表に示した。

- 3 -

第 6 表 SiO₂ エッチング速度

| 界面活性剤 | SiO ₂ エッチング 量 (Å) | | | エッチング速度 (Å/min) |
|---|---------------------------------|----------|----------|--------------------|
| | 3分 浸漬 | 5分 浸漬 | 7分 浸漬 | |
| 無 添 加 | 2508 | 4211 | 6153 | 852.4 |
| C ₈ H ₁₇ NH ₂ + C ₇ H ₁₅ COOH | 2657 | 4296 | 5893 | 862.3 |
| パーフルオロアル キルカルボン酸塩 | 1664 | 2628 | 3924 | 546.9 |

第 7 表 Si エッチング速度

| 界面活性剤 | Si エッチング 量 (Å) | | エッチング速度 (Å/min) |
|---|-------------------|------------|--------------------|
| | 72時間 浸漬 | 92時間 浸漬 | |
| 無 添 加 | 4968 | 6290 | 1.14 |
| C ₈ H ₁₇ NH ₂ + C ₇ H ₁₅ COOH | 1256 | 1940 | 0.32 |
| パーフルオロアル キルカルボン酸塩 | 1382 | 1545 | 0.30 |

- 4 -

4. 昭和62年5月8日づけ補正書を取りさける。

(以上)

第 8 表 エッチング選択比

| 界面活性剤 | 選択比 * |
|---|---------|
| 無 添 加 | 7 4 8 |
| C ₈ H ₁₇ NH ₂ + C ₇ H ₁₅ COOH | 2 6 9 5 |
| パーフルオロアル キルカルボン酸塩 | 1 8 2 3 |

* SiO₂ エッチング速度

= 選択比

Si エッチング速度

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はいずれもバッファードフッ酸によりシリコン表面を処理した場合の電子顕微鏡写真(50倍)であり、第1図は本発明の、また第2図は本発明以外のバッファードフッ酸の場合を示す。』

3. 第1図及び第2図を補充する。

- 5 -

手続補正書(方式)

昭和62年5月20日

特許庁長官 小川 邦夫 殿

1. 事件の表示

昭和61年 特 許 願 第230439号

2. 発明の名称

微細加工表面処理剤

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 堺市海山町7丁227番地

氏名 橋本化成工業株式会社

代表者 橋本 道之助

4. 代理人

〒530 大阪市北区南森町1の1の25

八千代ビル南館 ☎06(314)0248 番

(8641) 弁理士 尾関 弘

5. 補正命令の日付

昭和63年1月19日(発送日昭和63年2月2日)

6. 補正の対象

昭和62年6月12日付提出の手続補正書の

補正の対象欄及び補正の内容の欄

7. 補正の内容

別紙添付の通り

- 6 -

方式
審査

並木



補正の内容

1. 昭和62年6月12日提出の手続補正書の補正の内容の欄2.の補正箇所の明細書第23頁とあるを明細書第24頁と補正する。
2. 同書の4.図面の簡単な説明を削除する。
3. 同 の補正の内容の欄の項目3.および4.を削除する。
4. 同書に添付の写真(第1図、第2図)を削除する。